

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031953

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
H01L 21/304  
// H01L 21/3205

(21)Application number : 11-205377

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : KATO HIROSHI  
HAYASHI KAZUHIKO  
MOCHIZUKI NAOTO

### (54) POLISHING AGENT FOR METALLIC FILM

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polishing agent used to polish a metallic film at a high polishing speed without causing scratches and dishing, which agent comprises abrasive grains, a corrosion inhibitor, a persulfate-type oxidizing agent, and water, is substantially free from an organic acid which forms a complex with a metal, and has a specified pH value.

**SOLUTION:** This polishing agent has an adjusted pH of 3-7. The abrasive grains are desirably silica having a specific surface area of 20-350 m<sup>2</sup>/g and are desirably used in a concentration of 0.1-30 wt.% based on the polishing agent. The corrosion inhibitor is desirably benzotriazole and is desirably used in a content of 10-1,000 ppm. The persulfate-type oxidizing agent is desirably ammonium persulfate and is used in an amount of, desirably, 0.1-10 wt.%. The polishing agent is useful when used in a process comprising: forming an insulation film having a recess for metal wiring on the surface of a semiconductor substrate, forming a metallic film on it through a barrier film in such a manner that it may fill the recess, and removing part of the metallic film and the barrier film by polishing to form a leveled surface on the insulation film and that part of the metallic film which remains in the recess.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31953

(P2001-31953A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

|                               |       |                |                   |
|-------------------------------|-------|----------------|-------------------|
| (51) IntCl. <sup>7</sup>      | 識別記号  | F I            | テームト*(参考)         |
| C 0 9 K 3/14                  | 5 5 0 | C 0 9 K 3/14   | 5 5 0 Z 5 F 0 3 3 |
|                               |       |                | 5 5 0 D           |
| H 0 1 L 21/304                | 6 2 1 | H 0 1 L 21/304 | 6 2 1 D           |
| // H 0 1 L 21/3205            |       | 21/88          | K                 |
|                               |       |                | Z                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) |       |                |                   |

(21) 出願番号 特願平11-205377

(22) 出願日 平成11年7月19日(1999.7.19)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 加藤 寛

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内

(72) 発明者 林 和彦

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内

(72) 発明者 望月 直人

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内

Fターム(参考) 5F033 QQ48 QQ50

(54) 【発明の名称】 金属膜用研磨剤

(57) 【要約】

【課題】 半導体基板表面に金属配線用の凹部を有する絶縁膜を形成し、その上にバリア膜を介して該凹部を埋めるように金属膜を形成した後、金属膜及びバリア膜を研磨することにより除去して絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成するに際し、極めて平坦性の高い半導体基板表面を得ることができる研磨剤を提供する。

【解決手段】 研磨砥粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤及び水よりなり、金属と錯体を形成し得る有機酸を実質的に含まず、且つpHが3～7の範囲に調整されたことを特徴とする金属膜用研磨剤である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 研磨砥粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤及び水よりなり、金属と錯体を形成し得る有機酸を実質的に含まず、且つpHが3～7の範囲に調整されたことを特徴とする金属膜用研磨剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な研磨剤に関する。詳しくは、金属膜の研磨特性に優れ、且つ金属膜の溶解特性が低く抑えられた研磨剤を提供する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、配線技術は益々微細化かつ多層化の方向に進んでいる。そして、上記配線技術の多層化により半導体基板表面の段差は大きくなり、その結果、その上に形成される配線の加工精度や信頼性を低下させ、微細化を妨げるという問題を有する。

【0003】上記の多層化による問題点を解決するために、配線パターンや電極等（以下、配線等という）が形成された層を平坦化し、その上にさらに配線等を形成する技術が開発されている。即ち、半導体基板の表面に金属配線用の凹部を有する絶縁膜を形成し、その上にバリア膜を介して該凹部を埋めるように金属膜を形成した後、凹部以外に存在する金属膜及びバリア膜を研磨によって除去して絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成する方法である。上記技術において、バリア膜は、金属膜として用いるアルミニウムや銅またはタングステンが絶縁膜中に拡散するのを防止したり、該金属膜と半導体基板との密着性を良くする機能を有するものであり、一般に、窒化チタンや窒化タンタルなどが使用される。

【0004】上記研磨方法は、高い研磨性能を実現するため、機械的な研磨とそれを促進するような化学反応とを併用する方法が採られる。この方法は、化学機械研磨（以下、CMPと略記する）法と呼ばれ、金属膜、絶縁膜、バリア膜等の研磨対象に応じて使用する研磨剤の組成が種々提案されている。上記研磨剤の一般的な組成は、研磨砥粒と薬剤とよりなる。研磨砥粒の種類や薬剤の種類、更には各種の添加剤を加えることによって、各種の研磨剤が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、CMP法においては、一般的に、薬剤により研磨対象の金属が溶解し、配線として残したい絶縁膜表面の凹部を埋めた金属までが薄くなる現象（以下、この現象をディッシングという）が発生し易くなる。ディッシングが起ると配線不良が発生し易くなるため、ディッシングの発生をできる限り抑える必要がある。一方、銅などの金属膜の腐食を抑えるためには、ベンゾトリアゾール等の防食剤の添加が効果的であることが知られている。しかしながら、

従来の研磨剤ではディッシングを完全には抑えきれず、また、ディッシングを抑えるために、前記ベンゾトリアゾールなどの、いわゆる防食剤を多量に添加すると、金属膜の研磨速度が低下し過ぎて実用上問題となる場合もある。

【0006】以上のように、研磨速度、ディッシングの問題を両立させることは難しく、問題の解決が待たれていた。

## 【0007】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の条件下に防食剤と特定の酸化剤とを併用した研磨剤が、金属膜を高い研磨速度で研磨でき、且つディッシングをほぼ完全に抑えられることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0008】即ち、本発明は、研磨砥粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤及び水よりなり、金属と錯体を形成し得る有機酸を実質的に含まず、且つpHが3～7の範囲に調整されたことを特徴とする金属膜用研磨剤である。

## 20 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る研磨剤について詳細に説明する。

【0010】本発明の金属膜用研磨剤が研磨の対象とする金属膜としては、アルミニウム膜、銅膜、タングステン膜などが挙げられる。中でも、銅膜に対して本発明は特に有効である。

30 【0011】本発明に用いる研磨砥粒は、特に限定されない。シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素等を使用することができる。上記の中でもシリカを砥粒に用いた場合には、研磨剤が安定で、しかもスクラッチの少ない研磨ができるなどの特徴があり、好適である。

40 【0012】上記のシリカとしては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、火炎中で四塩化ケイ素やシラン系ガスを燃焼させて製造されるヒュームドシリカ、アルコキシシランを原料に用いて加水分解して製造されるゾル-ゲルシリカ（以下、高純度コロイダルシリカともいう）、珪酸ソーダを原料にして鉍酸で中和して製造される沈殿法シリカ、同じく珪酸ソーダを原料にしてオストワルド法で製造されるコロイダルシリカなどが挙げられる。

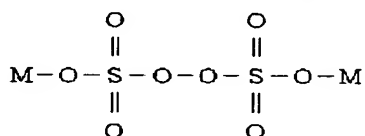
【0013】また、上記シリカの比表面積は特に限定されないが、20～350m<sup>2</sup>/gの範囲が特に好適である。即ち、比表面積が20m<sup>2</sup>/gよりも小さくなると、シリカ粒子が沈降し易くなる傾向にある。一方、比表面積が350m<sup>2</sup>/gよりも大きい場合、研磨剤の安定性等に問題が生じる場合もある。

50 【0014】本発明の金属膜用研磨剤における上記シリカの濃度は、0.1～30重量%の範囲が良く、特に、0.1～20重量%の範囲が最適である。シリカの濃度

が0.1重量%よりも小さいと、金属膜の研磨速度が低下し、30重量%よりも大きい場合には、研磨剤がゲル化するなど研磨剤の安定性が低下する場合がある。

【0015】本発明では防食剤を用いることが極めて重要である。防食剤の種類としては、公知のものが制限無く使用できる。代表例を例示すると、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、2-アミノチアゾール及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でもベンゾトリアゾールが好適である。

【0016】金属用研磨剤における上記防食剤の含有量は、10～1000ppmの範囲、好ましくは30～250ppmの範囲、更に好ましくは30～150ppmの範囲が好適である。10ppm未満の場合は、防食効果が小さすぎて金属膜が溶解し易い場合がある。また、1000ppmを越えると研磨速度が大幅に低下する場合がある。



\*

ここで、Mは、H、NH<sub>4</sub>、K、Na、アミン等の一価のカチオンを示す。

上記過硫酸塩系酸化剤の具体的な代表例を例示すると、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。それらの中でも、本発明の研磨剤は半導体デバイスの製造工程で主に使用されるため、Na、K等のアルカリ金属を含まず、さらに工業的にも入手が容易な過硫酸アンモニウムが好適に採用される。

【0020】本発明において、研磨剤中の上記過硫酸塩系酸化剤の添加量は、研磨剤中に0.1～10重量%の範囲、好ましくは0.5～6重量%の範囲が好適である。0.1重量%未満では金属膜の研磨速度が低い場合がある。10重量%を超えると研磨速度が高くなり過ぎて研磨速度の制御が難しくなる傾向があり、更に濃度の高い酸化剤を使用することは危険性の面でも問題があり、また廃水処理の負担が増えるなどの問題が生じることも懸念される。

【0021】本発明の研磨剤は、金属膜に対する研磨速度が研磨剤中に添加する過硫酸塩系酸化剤の濃度にほぼ比例する傾向にあるため、該酸化剤の濃度を上記範囲内で自由に設定することにより所望の研磨速度を得ることができるという特徴を有している。

【0022】ところで、本発明の金属膜用研磨剤は上記の要件に加えて、金属と錯体を形成し得る有機酸を含まないことが極めて重要である。従来知られている金属膜用研磨には、シュウ酸、酒石酸、フタル酸、コハク酸といった有機酸を含むものがほとんどであった。これらは、有機酸と金属膜表面の金属酸化物や金属イオンが錯体を形成することによって、保護膜を形成するようにし

\*【0017】研磨砥粒にシリカ、過硫酸塩系酸化剤に過硫酸アンモニウム、防食剤にベンゾトリアゾールを使用した場合には、ベンゾトリアゾールの含有量は50～100ppmの範囲が、ディッシングをほぼ完全に抑えつつ、しかも、防食剤を添加しない場合に比べて研磨速度の低下も殆ど無く、極めて良好な範囲と言える。

【0018】本発明において、酸化剤として過硫酸塩系酸化剤を用いることが極めて重要である。即ち、他の酸化剤、例えば過酸化水素や硝酸第二鉄などを用いても本発明の研磨剤と同様の優れた性能を発揮することはできない。例えば、過硫酸塩系酸化剤の代わりに過酸化水素を用いた場合には、研磨速度が極端に低下し、本発明の目的を達成することができない。該過硫酸塩の構造を以下に示す。

【0019】

【化1】

たものや、溶解を促進したり、研磨し易くするために添加している。このときの酸化剤には過酸化水素を用いたものが多い。これに対して、本発明者らは、酸化剤として過硫酸塩系酸化剤を用いた場合には、金属と錯体を形成し得る有機酸を実質的に存在させないことにより、高い金属膜の研磨速度を実現し、且つ金属膜の溶解性も低く抑えられることを見い出した。

【0023】また本発明の研磨剤のpHは3～7の範囲に調整することが重要である。即ち、pHが3未満または7を超えた場合は、研磨剤がゲル化等によって不安定になる場合や金属膜のディッシングが起り易くなる。特に、研磨砥粒にシリカ、防食剤にベンゾトリアゾール、酸化剤に過硫酸アンモニウムを使用した場合には、研磨剤のpHは3～5の範囲が好適である。

【0024】本発明において研磨剤のpHを上記範囲に調整するために、酸やアルカリを適量添加しても良い。なお、酸としては無機酸の如き金属と錯体を形成しない酸を使用するのが好ましい。例えば、過硫酸塩系酸化剤として過硫酸アンモニウムを使用した場合には、pH調整剤として酸には硫酸、アルカリにはアンモニアを使用することが好ましい。本発明においては、上記のように、研磨剤中のイオン種をできる限り少なくすることが研磨の再現性や研磨剤の安定性を向上せしめるために有効である。なお、研磨砥粒に高純度のフュームドシリカや高純度のコロイダルシリカを使用した場合には、防食剤と過硫酸塩系酸化剤のみにより研磨剤のpHを上記範囲に調整することも可能であり、好適である。

【0025】本発明の金属膜用研磨剤の使用において、各成分の添加順序は特に制限されるものではなく、使用時、即ち、研磨時に全成分が含まれていれば良い。しかし、一般に、酸化剤は水溶液にしたり、室温で放置しておいたりすると徐々に分解して、その酸化力が低下する場合が多いので使用時に添加することが望ましい。したがって、研磨砥粒と防食剤と水よりなる研磨剤を準備しておき、使用時に過硫酸塩系酸化剤を添加することが望ましい。

【0026】なお、これまでに述べてきた、研磨砥粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤の各濃度は、主に研磨剤として使用する時の最適な濃度範囲を述べており、上述した濃度よりも高いものを製造して、使用時に純水で希釈して使用しても何ら問題はない。即ち、実使用時の濃度よりも数倍に高めた研磨砥粒と防食剤を含む研磨剤を準備しておき、使用時に純水で数倍に希釈し、更に適量の過硫酸塩系酸化剤を添加して使用しても良い。

【0027】ところで、研磨剤を使用した半導体デバイスの製造は、半導体基板表面に絶縁膜、バリア膜及び金属膜を所定のパターンで積層し、これを研磨することによって行われる。

【0028】上記半導体基板は、ICやLSIなどの半導体デバイスに使用されるシリコン基板が代表的であるが、ゲルマニウムや化合物半導体などの半導体基板も使用される。

【0029】また、絶縁膜とは配線層間の電気的分離に用いられるものであって、絶縁性のものであれば特に制限はない。一般には、酸化シリコン膜（プラズマTEOS膜やSOG膜と呼ばれているものなど）や有機SOG膜等が使用される。

【0030】更に、バリア膜は配線用金属の絶縁膜中への拡散を防止すると共に、金属膜の絶縁膜への密着性を良くするために絶縁膜と金属膜の間に形成される薄膜であって、タンタル膜、窒化タンタル膜、チタン膜、窒化チタン膜、窒化タングステン膜などが挙げられる。中でも、窒化チタン膜や窒化タンタル膜が好適である。

【0031】更にまた、金属膜は、配線パターンや電極を形成するための配線材料であり、アルミニウム膜、銅膜、タングステン膜などが挙げられる。本発明の金属用研磨剤は、特に、銅膜に対して顕著な効果を発揮する。

【0032】上記半導体デバイス製造のための研磨において、本発明の金属用研磨剤は、使用する研磨砥粒の比表面積（平均粒子径）と研磨砥粒の濃度を変えることによって、バリア膜に対する金属膜の選択比の異なる二種類の研磨剤を提供することができる。

【0033】即ち、本発明によれば、比表面積が20～350 m<sup>2</sup>/gの範囲の研磨砥粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤よりなることを特徴とする金属膜用研磨剤（以下、研磨剤Aという）と上記研磨剤Aの中から選択された、比表面積が60～150 m<sup>2</sup>/gの範囲の研磨砥

粒、防食剤、過硫酸塩系酸化剤よりなることを特徴とする金属膜用研磨剤（以下、研磨剤Bという）が提供される。

【0034】上記研磨剤Aは、バリア膜に対する金属膜の選択比が高い研磨剤であり、研磨剤Bは金属膜と共にバリア膜も高い研磨速度で研磨できる研磨剤である。

【0035】バリア膜に対して金属膜をより高い選択比で研磨するためには、上記研磨剤A中の研磨砥粒の濃度はなるべく低いことが望ましく、具体的には10重量%以下が好適である。なお、比表面積が60～150 m<sup>2</sup>/gの範囲の研磨砥粒を使用する場合は、更に研磨剤A中の研磨砥粒の濃度を下げた方が好ましく、具体的には5重量%以下が好適である。

【0036】また、金属膜と共にバリア膜も高い研磨速度で研磨するためには、上記研磨剤B中の研磨砥粒の濃度はなるべく高いことが望ましく、具体的には5重量%以上、好ましくは10重量%以上がさらに好適である。

【0037】本発明の金属用研磨剤を使用した研磨方法は、特に制限されるものではないが、好適な研磨方法を例示すれば下記の方法が挙げられる。

【0038】即ち、半導体基板表面に金属配線用の凹部を有する絶縁膜を形成し、その上にバリア膜を介して該凹部を埋めるように金属膜を形成した後、金属膜及びバリア膜を研磨することにより除去して絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成するに際し、研磨剤Aによって上記金属膜の研磨を選択的に行った後、金属膜とバリア膜とを同時に研磨することを特徴とする研磨方法（以下、研磨方法1という）、半導体基板表面に金属配線用の凹部を有する絶縁膜を形成し、その上にバリア膜を介して該凹部を埋めるように金属膜を形成した後、金属膜及びバリア膜を研磨することにより除去して絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成するに際し、研磨剤Bによって上記金属膜を研磨し、連続して金属膜とバリア膜とを同時に研磨することを特徴とする研磨方法（以下、研磨方法2という）が代表的である。

【0039】上記研磨方法1を採用する金属配線の形成方法を二段研磨法、上記研磨方法2を採用する金属配線の形成方法を一段研磨法とも言う。

【0040】上記研磨方法1において、第一段研磨として研磨剤Aによって上記金属膜の研磨を選択的に行った後、バリア膜と金属膜との同時研磨をおこなう、第二段目の研磨が行われるが、この研磨に使用する研磨剤としては、金属膜に対してバリア膜を同等以上の研磨速度で研磨できる公知の研磨剤を使用することができる。また、第二段研磨には、上記の他、上記研磨剤Bやシリカを10～200 g/lの濃度で分散した水よりなる研磨剤（以下、研磨剤Cという）も使用することができる。

【0041】また、仕上げのため、前記研磨方法1及び研磨方法2で研磨した後、次いで、前記研磨剤Cを使用

して、金属膜、バリア膜及び絶縁膜を同時研磨する研磨方法（以下、研磨方法3という）を採用することもできる。

【0042】研磨方法1について、図1に従って詳細に説明する。

【0043】前記半導体基板表面に形成される絶縁膜に設けられる凹部Aは、配線等を形成するために絶縁膜上に形成される溝や接続孔である。

【0044】先ず、(a)上記凹部Aを有する絶縁膜2上に順次積層された金属膜4を(b)本発明の研磨剤Aを使用して研磨することにより、バリア膜3の存在する位置で研磨を停止させる（第一段研磨）。

【0045】第一段研磨においては、本発明の研磨剤Aを用いることにより、スクラッチやディッシングの発生を抑えながらバリア膜に対して金属膜を選択的に除去できるため、バリア膜と金属膜とよりなる平坦な表面を形成することができる。このときのバリア膜に対する金属膜の選択比（金属膜／バリア膜研磨速度比）は、5以上が好ましく、更に好ましくは10以上が好適である。

【0046】次いで、(c)バリア膜と金属膜を同時研磨する（第二段研磨）。

【0047】更に、必要に応じて、研磨剤Cを使用して金属膜、バリア膜及び絶縁膜を同時研磨する（以下、仕上げ研磨という）。

【0048】第一段研磨において研磨剤Aで金属膜を除去した後の被研磨面には、バリア膜と凹部に埋められた金属膜が露出した状態で存在する。

【0049】第二段研磨に用いる研磨剤Cは、該被研磨面からバリア膜を除去する必要があるため、金属膜に対してバリア膜を同等以上の研磨速度で研磨することが望ましく、バリア膜に対する金属膜の選択比（金属膜／バリア膜研磨速度比）が1以下のものが好ましく、さらに好ましくは0.7以下であることが好ましい。

【0050】上記選択比が1を超えるとバリア膜よりも金属膜が研磨されすぎる場合があり、ディッシング特性が低下する可能性がある。

【0051】本発明において、研磨剤Cは、シリカ粒子と水よりなる研磨剤が好ましく、さらに比表面積が10～100m<sup>2</sup>/gの範囲のシリカ粒子を用いた場合には、バリア膜の研磨速度が高いため好ましい。さらに好ましくは、ゾル-ゲル法などの液相中で合成され、且つ乾燥工程を経ずに製造されたシリカ粒子を用いることが好ましい。

【0052】即ち、液相中で合成されたシリカ粒子は分散性に優れており、且つ粒子の形状が球状で軟らかいため、研磨の際に研磨対象のスクラッチの発生が非常に少ないという特徴がある。

【0053】なお、半導体基板上に形成するバリア膜の厚みは、一般的に100～500オングストロームの範囲にあることが多いため、研磨剤Cのバリア膜に対する

研磨速度は50～1000オングストローム/minの範囲、好ましくは200～500オングストローム/minの範囲にある方が制御し易く、バリア膜の除去に要する時間は2分以内、好ましくは1分以内であることがさらに好ましい。

【0054】上記研磨速度が50オングストローム/min未満では生産性が低下する場合があり、1000オングストローム/min以上ではバリア膜のみならず、その下部の絶縁膜または配線の金属膜まで研磨してしまう場合があり、所望の位置で研磨を停止することが難しくなり、制御性が低下する場合がある。

【0055】かかる研磨特性を達成するため、研磨剤C中のシリカ粒子の濃度としては1～20重量%の範囲が好ましい。バリア膜の研磨においてはシリカ粒子の機械的作用によって研磨する場合が多いため、シリカ粒子の濃度を変えることにより、上記の所望の研磨速度に制御することができる。

【0056】また、研磨剤Cは、pHが5～9の範囲、好ましくは6～8の範囲にある場合には、金属膜と絶縁膜とをほぼ同じ研磨速度で研磨できる傾向があり、好適である。研磨剤のpHが5未満では金属膜の研磨速度が、9を超えると絶縁膜の研磨速度が、バリア膜の研磨速度と比較してそれぞれ著しく高くなる場合がある。そのような場合には、金属膜や絶縁膜にディッシングが発生し易くなり、半導体基板表面の平坦性が低下する場合がある。また、pHが5未満または9を超えた場合には、金属膜が腐食し易くなる傾向にある。

【0057】上記で説明したように、シリカと水よりなる研磨剤Cで研磨することによって、半導体基板の表面を高度に平坦に上げることが可能である。

【0058】研磨剤Cには、本発明の金属膜用研磨剤の構成成分である防食剤や酸化剤などを極少量添加したり、界面活性剤や水溶性高分子などの添加剤を加えることもできる。また、金属膜表面の仕上がり状態を向上させるために、トリエタノールアミン等のアミン類あるいはアミン塩を少量添加することも好ましい態様である。

【0059】また、バリア膜と金属膜との研磨、即ち、第二段研磨に次いで、必要に応じて、仕上げ研磨が行われる。かかる研磨に使用される研磨剤は、金属膜、バリア膜及び絶縁膜をほぼ等しい研磨速度で研磨できることが好ましい。特に好ましくは、絶縁膜に対する金属膜とバリア膜との選択比（金属膜／絶縁膜研磨速度比及びバリア膜／絶縁膜研磨速度比）は、好ましくは、0.3～3、さらに好ましくは0.5～2、特に、0.8～1.2である。

【0060】上記範囲を超えると、どちらかの膜が選択的に研磨され、ディッシングが発生し易くなる。

【0061】上記研磨剤は、公知の研磨剤より上記選択比のものを選択して使用しても良いし、研磨剤Cの中から、上記選択比のものを選択して使用しても良い。後者



の場合、第二段研磨と仕上げ研磨を連続して行うことができ好ましい。

【0062】次に、研磨方法2について、図2に従って詳細に説明する。

【0063】前記半導体基板表面に形成される絶縁膜に設けられる凹部Aは、配線等を形成するために絶縁膜上に形成される溝や接続孔である。

【0064】(a)上記凹部Aを有する絶縁膜2上に順次積層されたバリア膜3及び金属膜4を(b)本発明の研磨剤Bを使用して金属膜4を研磨し、連続して金属膜4とバリア膜3とを同時に研磨する。

【0065】上記研磨においては、本発明の研磨剤Bを用いることにより、スクラッチやディッシングの発生を抑えながら金属膜とバリア膜を同時に除去できるため、極めて効率良く絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成することができる。即ち、前述した二段研磨法では二種類の研磨剤を準備し、二回の研磨を行わなければならないのに対して、本方法では一種類の研磨剤と一回の研磨で目的とする研磨が終了するという特徴を有している。

【0066】更に必要に応じて、前述した一段研磨法で詳述した仕上げ研磨を施すこともできる。即ち、金属膜、バリア膜及び絶縁膜を同時研磨することによって、更に表面状態に優れた研磨面を得ることもできる。

【0067】上述の一段研磨法及び二段研磨法は、研磨すべき半導体デバイス等の被研磨物の種類、形状等によって使い分ければ良い。

【0068】

【作用】本発明では、有機酸を実質的に含まず、また過酸化水素以外の特定の酸化剤と防食剤を併用することによって金属膜の保護作用と溶解作用(研磨)の両立を可能とした。それは、過硫酸アンモニウムを代表とする過硫酸塩系酸化剤と防食剤の組み合わせである。過硫酸アンモニウムは酸化剤として金属膜を酸化させるが、本系では溶解した金属イオンは硫酸塩となって溶解しているものと考えられる。例えば、金属膜として銅を用いた場合は、硫酸銅の形で溶解しているものと考えられる。このとき、防食剤の存在が必須であり、防食剤がない場合は金属膜の溶解が止まらないが、防食剤を適量添加することによって、研磨速度と溶解性のバランスのとれた研磨剤を提供することが可能である。

【0069】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の金属用研磨剤によれば、スクラッチの発生を抑えつつ実用的な研磨速度で金属膜を研磨可能で、さらに金属膜に対する溶解性が極めて低いという特徴を有する。

【0070】また、本発明の研磨剤は、半導体基板表面に金属配線用の凹部を有する絶縁膜を形成し、その上にバリア膜を介して該凹部を埋めるように金属膜を形成した後、金属膜及びバリア膜を研磨することにより除去し

て絶縁膜と凹部に存在する金属膜との平坦化された面を形成するのに適している。

【0071】従って、本発明の金属用研磨剤を使用することによって、極めて平坦性の高い半導体基板表面を得ることができる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

10 (研磨試験)銅(Cu)膜あるいは窒化タンタル(TaN)膜あるいは酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)膜が表面に形成された4インチのシリコンウェハを用いて研磨試験を行った。研磨パッドにはロデル製のIC1000/SUBA400を用い、加工圧力300g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数40rpm、研磨剤の滴下速度80ml/minの条件で研磨試験を行い、研磨速度を求めた。

(溶解性試験)Cu膜が表面に形成されたシリコンウェハを用いて溶解性の試験を行った。研磨剤中に試験片を浸漬し、それらの入った容器を50℃に保持された恒温振盪器中に入れた。10分後に恒温振盪器から取出した後、直ちにウェハを研磨剤中から純水中に移し、表面に残存する研磨剤を洗い流した。浸漬前後のCu膜の膜厚変化から研磨剤に対するCu膜の溶解速度を求めた。なお、Cu膜の溶解速度が10オングストローム/min以下のときは、膜厚測定の精度の問題から、10オングストローム/min以下と表記した。

実施例1

30 各種のシリカとベンゾトリアゾール(以下、BTAと略記する)と水と過硫酸アンモニウムを所定量混合し、シリカ濃度が2、7、14重量%、BTAの濃度が100ppm、過硫酸アンモニウムの濃度が1重量%の研磨剤を数種類調整した。シリカには、比表面積が30または75m<sup>2</sup>/gの高純度コロイダルシリカと比表面積が50~200m<sup>2</sup>/gの範囲にある数種類のヒュームドシリカを用いた。

【0073】研磨試験の結果を表1に示した。

40 【0074】上記結果からわかるように、本発明の金属膜用研磨剤は、シリカの比表面積が30~350m<sup>2</sup>/gの範囲及びシリカの濃度が2~14重量%の範囲で、実用的な2000オングストローム/min以上の研磨速度で研磨可能で、また、金属膜の溶解速度も低いことがわかった。従って、本発明の金属膜用研磨剤においては、シリカの比表面積としては20~350m<sup>2</sup>/gの範囲、シリカの濃度としては0.1~30重量%の範囲が好適である。

50 【0075】TaN膜の研磨速度は、シリカの種類や濃度によって依存したものの、100~500オングストローム/minの範囲であった。したがって、どの条件でもTaN膜に対するCu膜の選択比(Cu/TaN)は5以上であった。更に、シリカの種類や濃度を選択す

ることによって、10以上の選択比を容易に出すことができることもわかった。

【0076】一方、シリカの比表面積が60～150 m<sup>2</sup>/gの範囲でシリカの濃度が5重量%以上のときは、Ta<sub>2</sub>N膜の研磨速度は400オングストローム/min以上と高いため、Cu膜とTa<sub>2</sub>N膜を同時に研磨する一段研磨法に適していることがわかった。

\*

【0077】参考のためにSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度も調べたが、80 m<sup>2</sup>/g以上のシリカを用いた場合には、SiO<sub>2</sub>膜の研磨速度は100オングストローム/min以下と極めて低く、SiO<sub>2</sub>膜をストッパー膜とするプロセスには極めて好適であることがわかった。

【0078】

【表1】

表1

| No. | シリカの比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | シリカ濃度 (重量%) | 研磨剤のpH | 研磨速度 (Å/min) |                   |                  | 選択比                  |                     | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|------------------------------|-------------|--------|--------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------------|------------------|
|     |                              |             |        | Cu           | Ta <sub>2</sub> N | SiO <sub>2</sub> | Cu/Ta <sub>2</sub> N | Cu/SiO <sub>2</sub> |                  |
| 1   | 30                           | 2           | 5.8    | 4413         | 107               | 517              | 41                   | 9                   | <10              |
| 2   | 30                           | 7           | 5.8    | 4400         | 176               | 882              | 25                   | 5                   | 19               |
| 3   | 50                           | 2           | 4.5    | 3740         | 223               | 496              | 17                   | 8                   | 18               |
| 4   | 50                           | 7           | 4.3    | 4031         | 260               | 812              | 16                   | 5                   | 13               |
| 5   | 75                           | 2           | 5.8    | 3800         | 340               | 544              | 11                   | 7                   | 18               |
| 6   | 75                           | 7           | 5.9    | 4423         | 408               | 948              | 11                   | 5                   | 15               |
| 7   | 75                           | 14          | 5.8    | 4552         | 484               | 694              | 9                    | 7                   | 17               |
| 8   | 90                           | 2           | 4.4    | 3528         | 178               | 97               | 20                   | 36                  | 18               |
| 9   | 90                           | 7           | 4.2    | 3911         | 477               | 45               | 8                    | 87                  | 13               |
| 10  | 90                           | 14          | 4.0    | 4008         | 514               | 81               | 8                    | 49                  | 11               |
| 11  | 200                          | 2           | 4.4    | 3016         | 145               | 16               | 21                   | 189                 | 16               |
| 12  | 200                          | 7           | 4.1    | 3805         | 149               | 20               | 26                   | 190                 | <10              |

#### 実施例2及び比較例1

BTAの濃度を0～500 ppmの範囲で変化させた以外は、実施例1のNo. 1と同様にして研磨剤を調製し、試験した。

【0079】試験の結果を表2に示した。尚、No. 1は比較例である。

【0080】Cu膜の研磨速度はBTAの濃度に強く依存し、BTAの濃度が高くなるにしたがってCu膜の研磨速度が低下することがわかった。

【0081】一方、Cu膜の溶解速度はBTAの添加の有無に強く依存した。即ち、無添加の場合は500オングストローム/min以上と全く溶解を抑えることはできなかったが、BTAを少量でも添加すると劇的に溶解が抑制でき、BTAの濃度を上げるとCu膜の溶解速度はより低下する傾向を示した。

【0082】以上のようなCu膜の研磨速度と溶解速度を勘案すると、防食剤の添加量としては、10～100 ppmの範囲が好適であることがわかった。

【0083】なお、金属膜の溶解速度が100オングストローム/min以上では、研磨後の金属膜のディッシングが大きくなることや金属膜の表面荒れが発生することなどが懸念されるため、100オングストローム/min未満であることが望ましい。

【0084】

【表2】

表2

| No. | BTA濃度 (ppm) | 研磨剤のpH | Cu膜の研磨速度 (Å/min) | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|-------------|--------|------------------|------------------|
| 1   | 0           | 5.7    | 5133             | >500             |
| 2   | 50          | 5.7    | 4911             | 26               |
| 3   | 100         | 5.8    | 4413             | <10              |
| 4   | 200         | 5.7    | 3542             | <10              |
| 5   | 500         | 5.7    | 2407             | <10              |

#### 実施例3および比較例2

過硫酸アンモニウムの代わりに各種の酸化剤を添加した以外は、実施例1のNo. 1と同様にして研磨剤を調製し、試験した。

【0085】試験の結果を表3に示した。尚、No. 3、4は比較例である。

【0086】酸化剤に過硫酸アンモニウムと過硫酸カリウムを使用した場合、Cu膜は約4000オングストローム/min以上の高い研磨速度を示したが、それ以外の酸化剤を使用した場合は、Cu膜の研磨速度は100オングストローム/min以下と、低いことがわかった。

【0087】

【表3】



表3

| No. | 酸化剤の種類    | 研磨剤のpH | Cu膜の研磨速度 (Å/min) | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|-----------|--------|------------------|------------------|
| 1   | 過硫酸アンモニウム | 5.8    | 4413             | <10              |
| 2   | 過硫酸アンモニウム | 6.1    | 4429             | 57               |
| 3   | 過酸化水素     | 7.2    | 719              | 16               |
| 4   | 硝酸第二鉄     | 2.0    | 540              | 21               |

## 実施例4および比較例3

過硫酸アンモニウムの濃度を0～4重量%の範囲で変化させた以外は、実施例1のNo. 1と同様にして研磨剤を調製し、試験した。

【0088】試験の結果を表4に示した。尚、No. 1は比較例である。

【0089】過硫酸アンモニウムを添加しなかった場合は、Cu膜をほとんど研磨できないことがわかった。過硫酸アンモニウムを添加すれば、2000オングストローム/min以上の実用的な研磨速度を容易に出せることがわかった。

【0090】Cu膜の研磨速度は過硫酸アンモニウムの濃度に比例する傾向を示し、過硫酸アンモニウムの濃度を変えることによって所望の研磨速度が得られることがわかった。一方、Ta<sub>2</sub>N膜やSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度は、過硫酸アンモニウムの濃度にほとんど依存しないことがわかった。なお、Cu膜の溶解速度は過硫酸アンモニウムの濃度にはほとんど依存せず、10オングストローム/min前後と、低かった。

【0091】

【表4】

表4

| No. | 過硫酸アンモニウム濃度 (重量%) | 研磨剤のpH | 研磨速度 (Å/min) |                   |                  | 選択比                  |                     | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|-------------------|--------|--------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------------|------------------|
|     |                   |        | Cu           | Ta <sub>2</sub> N | SiO <sub>2</sub> | Cu/Ta <sub>2</sub> N | Cu/SiO <sub>2</sub> |                  |
| 1   | 0                 | 7.1    | 281          | 613               | 132              | 0.5                  | 2                   | <10              |
| 2   | 1                 | 5.8    | 4413         | 107               | 517              | 41                   | 9                   | <10              |
| 3   | 2                 | 5.2    | 5290         | 149               | 564              | 36                   | 9                   | 13               |
| 4   | 4                 | 4.6    | 6839         | 110               | 565              | 62                   | 12                  | 11               |

## 実施例5及び比較例4

本発明の金属膜用研磨剤が、金属と錯体を形成し得る有機酸を含んでいるときの影響を検討した。実施例1のNo. 1の研磨剤に、各種の有機酸を約3000ppm添加し、アンモニアを用いて研磨剤のpHを5～7の範囲に調整し、試験した。

【0092】試験の結果を表5に示した。尚、No. 2～5は比較例である。

【0093】有機酸を含まないNo. 1の実施例においては、Cu膜を4000オングストローム/min以上の研磨速度で研磨できるのに対して、シュウ酸等のCuと錯体を形成し得る有機酸を含むものは実用的な研磨速度が出せないことがわかった。

【0094】

【表5】

表5

| No. | 酸の種類 | 研磨剤のpH | Cu膜の研磨速度 (Å/min) | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|------|--------|------------------|------------------|
| 1   | なし   | 5.8    | 4413             | <10              |
| 2   | シュウ酸 | 5.7    | 696              | 32               |
| 3   | クエン酸 | 6.5    | 1144             | 65               |
| 4   | 酒石酸  | 5.9    | 793              | <10              |
| 5   | リン酸  | 6.7    | 1324             | <10              |

## 実施例6及び比較例5

硫酸あるいはアンモニアを添加し、研磨剤のpHを2～8の範囲に調整した以外は、実施例1のNo. 1と同様にして研磨剤を調製し、試験した。

【0095】試験の結果を表6に示した。尚、No. 1、6は比較例である。

【0096】pHが3～7の範囲にある場合、Cu膜の溶解速度は10オングストローム/min前後と十分低かったが、pHが3未満あるいは7を越えると溶解速度が100オングストローム/min以上と上昇したり、研磨速度が低下したりすることがわかった。

【0097】よって、本発明の金属膜用研磨剤は、pHが3～7の範囲が好適であることがわかった。

【0098】

【表6】

表6

| No. | 研磨剤のpH | Cu膜の研磨速度 (Å/min) | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|-----|--------|------------------|------------------|
| 1   | 2.7    | 3237             | 181              |
| 2   | 3.9    | 3874             | 11               |
| 3   | 5.2    | 3984             | <10              |
| 4   | 6.2    | 4054             | 13               |
| 5   | 7.0    | 4123             | 13               |
| 6   | 8.4    | 1379             | 163              |

## 実施例7

実施例1のNo. 1の研磨剤（第一の研磨剤）を用いて、二段研磨法への適用を検討した。なお、比表面積が30m<sup>2</sup>/gの高純度コロイダルシリカと水を所定量混合し、シリカの濃度が7重量%の中性（pH6.8）の研磨剤を調製し、第二の研磨剤として使用した。

【0099】シリコンウエハ表面に形成されたSiO<sub>2</sub>膜上に幅100μmの配線用溝が100μmの間隔で形成され、その上に厚さ約200オングストロームのTa<sub>2</sub>N膜と厚さ約1.2μmのCu膜が順次積層されたTEGウエハを用いて、そのシリコンウエハ表面をまず第一の研磨剤で約3分間研磨した。その結果、SiO<sub>2</sub>膜の配線溝以外の部分の上にあるCu膜が除去され、Ta<sub>2</sub>N膜と配線溝のCu膜が露出した状態となった。続いて、

第二の研磨剤で約1分間研磨を行ったところ、Ta<sub>2</sub>N膜が除去され、配線溝以外の部分のSiO<sub>2</sub>膜と配線溝のCu膜が露出した状態になった。研磨後のシリコンウエハ表面を電子顕微鏡で観察したところ、スクラッチやディッシングは全く見られず、配線溝以外の部分のSiO<sub>2</sub>膜と配線溝のCu膜の表面にはほとんど段差は無く、平坦な表面が形成されていることが確認できた。

【0100】なお、参考のために第一の研磨剤と第二の研磨剤のCu膜、Ta<sub>2</sub>N膜、SiO<sub>2</sub>膜に対するそれぞれの研磨速度を表7に示した。これからもわかるよう

表7

| 研磨剤の種類 | 研磨速度 (Å/min) |                   |                  | 選択比                  |                                    |                     | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|--------|--------------|-------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------|------------------|
|        | Cu           | Ta <sub>2</sub> N | SiO <sub>2</sub> | Cu/Ta <sub>2</sub> N | Ta <sub>2</sub> N/SiO <sub>2</sub> | Cu/SiO <sub>2</sub> |                  |
| 第一の研磨剤 | 4413         | 107               | 517              | 41                   | 0.21                               | 8.5                 | <10              |
| 第二の研磨剤 | 102          | 328               | 134              | 0.31                 | 2.4                                | 0.76                | <10              |

## 実施例8

実施例1のNo. 10の研磨剤（研磨剤1）を用いて一段研磨法への適用を検討した。なお、比表面積が30 m<sup>2</sup>/gの高純度コロイダルシリカと水を所定量混合し、シリカの濃度が3重量%の中性（pH7.1）の研磨剤を調製し、仕上げ研磨剤として使用した。

【0103】シリコンウエハ表面に形成されたSiO<sub>2</sub>膜上に幅100 μmの配線用溝が100 μmの間隔で形成され、その上に厚さ約200 ÅのTa<sub>2</sub>N膜と厚さ約1.2 μmのCu膜が順次積層されたTEGウエハを用いて、そのシリコンウエハ表面を、研磨剤1を用いて約4分間研磨した。その結果、SiO<sub>2</sub>膜配線溝以外の部分の上にあるCu膜及びTa<sub>2</sub>N膜が研磨除去され、配線溝のCu膜が露出した状態となった。続いて、仕上げ研磨剤で約1分間研磨を行った。

【0104】研磨後のシリコンウエハ表面を電子顕微鏡※

表8

| 研磨剤の種類 | 研磨速度 (Å/min) |                   |                  | 選択比                  |                                    |                     | Cu膜の溶解速度 (Å/min) |
|--------|--------------|-------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------|------------------|
|        | Cu           | Ta <sub>2</sub> N | SiO <sub>2</sub> | Cu/Ta <sub>2</sub> N | Ta <sub>2</sub> N/SiO <sub>2</sub> | Cu/SiO <sub>2</sub> |                  |
| 研磨剤1   | 4008         | 514               | 81               | 7.8                  | 6.3                                | 49                  | 12               |
| 仕上げ研磨剤 | 77           | 183               | 137              | 0.42                 | 1.3                                | 0.56                | <10              |

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の研磨剤を用いた研磨方法の代表的な態様を示す概略図

【図2】本発明の研磨剤を用いた研磨方法の代表的な態様を示す概略図

【符号の説明】

※に、ここで用いた第一の研磨剤は金属膜を効率良く研磨可能であることがわかる。また、第二の研磨剤はバリア膜を効率良く研磨可能であることがわかる。

【0101】以上の結果より、本発明の研磨剤は、金属膜を選択的に研磨可能で、引き続き第二の研磨剤を用いて金属膜とバリア膜を同時研磨することによって平坦な半導体基板を形成する二段研磨法に適していることがわかった。

【0102】

【表7】

※で観察したところ、スクラッチやディッシングは全く見られず、配線溝以外の部分のSiO<sub>2</sub>膜と配線溝のCu膜の表面にはほとんど段差は無く、平坦な表面が形成されていることが確認できた。

【0105】なお、参考のために研磨剤1と仕上げ研磨剤のCu膜、Ta<sub>2</sub>N膜、SiO<sub>2</sub>膜に対するそれぞれの研磨速度を表8に示した。これからもわかるように、ここで用いた研磨剤1は金属膜ならびにバリア膜も効率良く研磨でき、また、仕上げ研磨剤は、金属膜、バリア膜、絶縁膜をほぼ同じ研磨速度で研磨できることがわかる。

【0106】以上の結果より、本発明の研磨剤は、金属膜を研磨した後、連続してバリア膜をも研磨可能な一段研磨法に適していることがわかった。

【0107】

【表8】

A 凹部

1 半導体基板

2 絶縁膜

3 バリア膜

4 金属膜

【図1】

【図2】

図1

図2

